

(51) Int CL [®]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 25/16	LEA			
C 08 K 5/521	KGB			
	LMC			
C 08 L 55/02	LMF			
101/00	LSY			

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平6-27128	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(62)分割の表示	特願平2-152235の分割	(72)発明者	鈴木 昌則 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
(22)出願日	平成2年(1990)6月11日	(72)発明者	伊藤 博幸 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72)発明者	馬渡 政明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 奥山 尚男 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】難燃用ベース樹脂組成物および難燃熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】ハロゲン含有難燃剤を使用することなく優れた難燃性を有し、成形加工時および燃焼時にダイオキシンなどの有害物質を発生しない難燃用ベース樹脂組成物および難燃熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】(イ)ゴム質重合体0~70重量%と(ロ)芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体およびマレイミド系単量体から選ばれた単量体を含む重合体成分100~30重量%とからなる熱可塑性樹脂であって、ゴム質重合体を用いたときのグラフト率が10~150重量%である熱可塑性樹脂(a)と、フェノール樹脂(b)からなる難燃用ベース樹脂組成物；ならびに、上記(a)および(b)成分とホスフェート系化合物(c)を、(a)/(b)/(c)=40~96/1~40/3~40(重量%)の配合割合で含有する難燃熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(a)成分および(b)成分を含有する難燃用ベース樹脂組成物。

(a)成分

(イ)ゴム質重合体0~70重量%と、(ロ)芳香族ビニル単量体、シアノ化ビニル単量体およびマレイミド系単量体から選ばれた単量体を含む重合体成分100~30重量%とからなる熱可塑性樹脂であって、ゴム質重合体を用いたときのグラフト率が10~150重量%である熱可塑性樹脂

(b)成分

フェノール樹脂

【請求項2】 下記(a)成分、(b)成分、および(c)成分を、

(a)/(b)/(c) = 40~96/1~40/3~40(重量%)の配合割合で含有していることを特徴とする難燃熱可塑性樹脂組成物。

(a)成分

(イ)ゴム質重合体0~70重量%と、(ロ)芳香族ビニル単量体、シアノ化ビニル単量体およびマレイミド系単量体から選ばれた単量体を含む重合体成分100~30重量%とからなる熱可塑性樹脂であって、ゴム質重合体を用いたときのグラフト率が10~150重量%である熱可塑性樹脂

(b)成分

フェノール樹脂

(c)成分

ホスフェート系化合物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、難燃性能に優れた難燃用ベース樹脂組成物および難燃熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ABS樹脂や耐衝撃性ポリスチレン樹脂で代表されるスチレン系樹脂は、優れた物性バランスから広範な分野に使用されている。これらの樹脂をOA関連機器などの電気関連機器に用いる場合、米国では、UL規格(電気機器用プラスチックの難燃化に関する規格)が定められていることから、高度に難燃化された材料が使用されている。ところが、従来のスチレン系樹脂の難燃化は、通常ハロゲン系の化合物を多量に配合することによって達成されているため、樹脂の成形時および焼却時にハロゲン化合物の熱分解によってハロゲン化水素ガスが発生し、環境上、人体への毒性上問題となっている。この問題を解決するために、非ハロゲン系あるいは低ハロゲン系の難燃性スチレン系樹脂の開発が望まれている。ハロゲン化合物を配合する以外の難燃化方法として、ホスフェート系化合物を用いる方法があるが、ホスフェート系化合物をABS樹脂や耐衝撃性ポリスチレン樹脂に配合しても難燃性はほとんど改善されなかっ

た。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、ABS樹脂からなる難燃熱可塑性樹脂組成物について鋭意検討した結果、ABS樹脂にフェノール樹脂を配合することによって難燃用ベース樹脂組成物が得られることを見い出し、さらに、この難燃用ベース樹脂組成物にホスフェート系化合物を配合することによって難燃熱可塑性樹脂

組成物が得られることを見い出し、かかる知見に基づいて本発明を完成した。

【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、下記(a)成分および(b)成分を含有する難燃用ベース樹脂組成物を提供するものである。

(a)成分

(イ)ゴム質重合体0~70重量%と、(ロ)芳香族ビニル単量体、シアノ化ビニル単量体およびマレイミド系単量体から選ばれた単量体を含む重合体成分100~30重量%とからなる熱可塑性樹脂であって、ゴム質重合体を用いたときのグラフト率が10~150重量%である熱可塑性樹脂

(b)成分

フェノール樹脂

請求項2の発明は、上記(a)および(b)成分とホスフェート系化合物(c)を(a)/(b)/(c) = 40~96/1~40/3~40(重量%)の配合割合で含有することを特徴とする難燃熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0005】請求項1および請求項2の(a)成分について説明する。上記(a)成分は、(イ)ゴム質重合体0~70重量%と(ロ)芳香族ビニル単量体、シアノ化ビニル単量体およびマレイミド系単量体から選ばれた単量体からなる重合体成分100~30重量%とからなる熱可塑性樹脂であって、ゴム質重合体を用いたときのグラフト率が10~150重量%である熱可塑性樹脂である。

【0006】上記ゴム質重合体(イ)としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等(メタ)アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系重合体、アクリルゴム、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体、および共役ジエン系重合体の水素化物などを用いることができる。上記エチレン- α -オレフィン共重合体に使用される α -オレフィンとしては、炭素数3~20個を有する不飽和炭化水素化合物が好ましく、例えばブロビレン、ブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチルブテン-1、4-メチルベン

テン-1などが挙げられる。また、芳香族ビニル化合物 * は、
と共にジエン化合物からなるプロック共重合体として * 【化1】

一般式: $(A-B)_n$ 、 $(A-B)_nA$ 、 $(A-B)_nX$

〔式中、Aは芳香族ビニル化合物重合体プロック、Bは
共役ジエン化合物を主体とする重合体プロック、Xはカ
ップリング剤残基、nは1以上の整数である。〕

で表わされるものが好ましい。また、共役ジエン系重合 10※ 部の1、2-ビニル構造が30~95%であるポリブタ
体の水素化物としては、例えば、上記のプロック共重合
体、芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物とのランダ
ム共重合体、1、2-ビニル構造が20%以下のポリブ
タジエンプロックセグメント(C)と、結合ブタジエン※ 15【化2】

一般式: $(C-D)_n$ 、 $(C-D)_nC$ 、 $(C-D)_nX$

〔式中、Xはカップリング剤残基、nは1以上の整数で
ある。〕

ゴム質重合体(イ)の水素化物における水添率は、共役ジエン化合物重合体中のオレフィン性不飽和結合の少なくとも80%以上のものが好ましく、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上である。上記芳香族ビニル化合物は、好ましくはスチレンであり、上記共役ジエン化合物は、好ましくはブタジエンおよびイソブレンである。

【0007】上記重合体成分(ロ)は、芳香族ビニル単量体、シアノ化ビニル単量体およびマレイミド系単量体から選ばれた単量体からなるものである。上記芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、 α -エチルスチレンなどが挙げられる。上記芳香族ビニル単量体のなかでは、スチレンおよび α -メチルスチレンが好ましい。さらに、上記芳香族ビニル単量体としては、核置換メチル化芳香族ビニル単量体を用いることもできる。上記核置換メチル化芳香族ビニル単量体としては、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、およびこれらの α -メチルスチレン誘導体、ならびにこれらの2種以上からなる混合物、核置換ジメチルスチレン、核置換トリメチルスチレン、核置換テトラメチルスチレン、核置換ペンタメチルスチレンなどが挙げられる。これらの中では、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、およびこれらの2種以上からなる混合物が好ましい。上記シアノ化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、これらのなかではアクリロニトリルが好ましい。上記マレイミド系単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N

-プロビルマレイミド、N-イソプロビルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p -ブロモフェニル)マレイミド、トリブロモフェニルマレイミド、N-(p -クロロフェニル)マレイミドなどが挙げられる。これらのなかでは、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドおよびトリブロモフェニルマレイミドが好適である。

【0008】上記(a)成分中のゴム質重合体(イ)の30含有量は0~70重量%、好ましくは0~60重量%である。ゴム質重合体(イ)を必須成分とする場合には、ゴム質重合体(イ)の添加効果を得るために、好ましくは5~70重量%、さらに好ましくは10~60重量%添加する。ゴム質重合体(イ)の含有量が70重量%を超えると、本発明の難燃用ベース樹脂組成物および難燃熱可塑性樹脂組成物(以下、場合により本発明の組成物と総称する。)の成形品の表面光沢および難燃性が低下するので好ましくない。(a)成分中の重合体成分

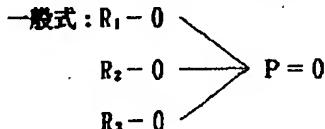
(ロ)は、上記した単量体の重合体である。(a)成分40中の重合体成分(ロ)の含有量は100~30重量%、好ましくは100~40重量%である。ゴム質重合体(イ)を必須成分とする場合には、好ましくは95~30重量%、より好ましくは90~40重量%用いる。

(a)成分がゴム質重合体(イ)を含有する場合、グラフ率は10~150重量%、好ましくは20~120重量%である。グラフ率が10重量%未満であると、ゴム質重合体(イ)の添加効果が十分発揮できず、例えば十分な耐衝撃性が得られない。一方、150重量%を超えると、燃焼時にドリッピング(溶融滴下)がおこりやすくなる。(a)成分の重合法としては、塊状重合

法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法および沈澱重合法が挙げられ、これらを組合せた方法を用いることもできる。

【0009】請求項1の発明の難燃用ベース樹脂組成物における(a)成分の使用量は通常1~99重量%であり、好ましくは5~95重量%であり、さらに好ましくは20~90重量%、特に好ましくは40~85重量%である。1重量%未満では成形品表面外観が劣り、99重量%を超えると難燃性が低下する。請求項2の発明の難燃熱可塑性樹脂組成物中における(a)成分の使用量は40~96重量%であり、好ましくは50~90重量%、さらに好ましくは50~80重量%である。40重量%未満では成形品表面外観が劣り、96重量%を超えると難燃性が低下する。

【0010】請求項1および請求項2の発明の(b)成分について説明する。(b)成分のフェノール樹脂には、レゾール系フェノール樹脂とノボラック系フェノール樹脂があり、熱不融性または熱溶融性の粒状フェノール樹脂が用いられる。上記ノボラック系フェノール樹脂としては、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、ターシャリーブチルフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、p-オクチルフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、p-シアノフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂などがある。



〔式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は炭化水素残基またはハロゲン化炭化水素残基を示し、好ましくは炭素数1~8のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素数6~12の芳香族基またはハロゲン化芳香族基を示し、 R_1 、 R_2 および R_3 は同一でも、異なってもよい。〕

で表わされる化合物が好ましい。これらの化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリベンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリスー(クロロエチル)ホスフェート、トリスー(ジクロロエチル)ホスフェート、トリスー(ブロモエチル)ホスフェート、トリスー(ジブロモエチル)ホスフェート、トリスー(ジブロモブチル)ホスフェート、トリスー(クロロブロモブチル)ホスフェート、トリスー(クロロブロモブチル)ホスフェート、トリスー(クロロフェニル)ホスフェート。

* ヒドノボラック樹脂などが好ましく、さらにこれらの共重合物や混合物も好ましい。ノボラック系フェノール樹脂としては、平均分子量が300~10,000のものが好ましい。フェノール樹脂としてより好ましいものは、レゾール系フェノール樹脂である。さらに反応性のメチロール基を含有するレゾール系フェノール樹脂が特に好ましく用いられ、メチロール基の含有量は3~15重量%が好ましい。

【0011】請求項1の発明の難燃用ベース樹脂組成物中における(b)成分の使用量は通常1~99重量%であり、好ましくは5~95重量%であり、さらに好ましくは10~80重量%、特に好ましくは15~60重量%である。1重量%未満では難燃性が改良されず、99重量%を超えると難燃性が低下すると共に成形品表面外観が劣る。請求項2の発明の難燃熱可塑性樹脂組成物中における(b)成分の使用量は1~40重量%であり、好ましくは3~30重量%、さらに好ましくは3~20重量%である。1重量%未満では難燃性が改良されず、40重量%を超えると難燃性が低下すると共に成形品表面外観が劣る。

【0012】請求項2の発明の(c)成分について説明する。(c)成分のホスフェート系化合物としては、
【化3】

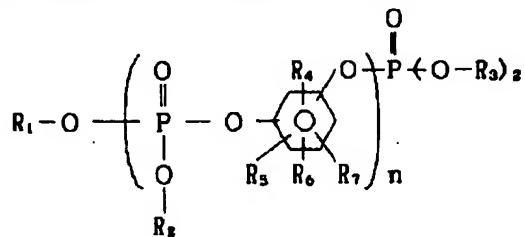
エート、トリスー(ジクロロフェニル)ホスフェート、トリスー(ブロモフェニル)ホスフェート、トリスー(ジブロモフェニル)ホスフェート、トリスー(トリブロモフェニル)ホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジブロピルホスフェート、4-クロロフェニルジフェニルホスフェート、フェニルジブロモフェニルホスフェートなどが挙げられる。

【0013】これらの化合物(リン酸エステル)は、単独あるいは2種以上組み合せて用いることができる。これらのうち好ましく用いられるものは、トリメチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリスー(クロロエチル)ホスフェート。

トなどである。中でも、トリキシレニルホスフェートを使用すると、その融点が高いことから、高い熱変形温度をもつ成形品が得られる。また、縮合タイプのリン酸エ

*ステルを使用することもできる。好ましいものとしては、下記一般式：

【化4】



〔式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は同一または異なる炭化水素残基を示し、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は水素原子または炭化水素残基を示し、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は同一でも異なってもよい。 n は重合度を表わす。〕

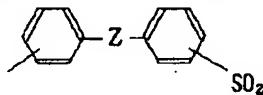
で表わされる化合物が挙げられる。特に、上記一般式中、 R_1 、 R_2 および R_3 がいずれもフェニル基で、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 がいずれも水素原子であるようなものがさらに好適であるが、勿論本発明はこれらに限定されるものではない。重合度 n は、好ましくは1～20であり、さらに好ましくは1～10である。これらの化合物は単独であるいは2種以上組み合せて用いることができる。

【0014】上記(c)成分は単独であるいは2種以上組み合せて用いることができ、その使用量は本発明の難燃熱可塑性樹脂組成物中3～40重量%、好ましくは5～30重量%である。その使用量が3重量%未満では難燃性が改良されず、40重量%を超えると成形品表面に不良現象が発生しやすくなる。

【0015】本発明の難燃用ベース樹脂組成物および難燃熱可塑性樹脂組成物には、さらに他の熱可塑性重合体を配合してもよい。その際の好ましい組成範囲としては、本発明の(a)成分20～94重量%、(b)成分1～40重量%、(c)成分0～40重量%、他の熱可塑性重合体2～50重量%である。

20※【0016】他の熱可塑性重合体としては、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル、液晶ポリマー、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリアセタール、熱可塑性イソシアネート樹脂、熱可塑性ウレア樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリアリールケトン、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマーなどが挙げられる。上記ポリアミドの好ましい具体例としては、ナイロン6、6、ナイロン6、9、ナイロン6、10、ナイロン6、12、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン4、6などが挙げられる。上記熱可塑性ポリエステルとしては、ポリエステルエラストマーを使用することもできる。好ましい熱可塑性ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とビスフェノールAからなるポリエステルおよびp-ヒドロキシ安息香酸残基を有するポリエステルが挙げられる。

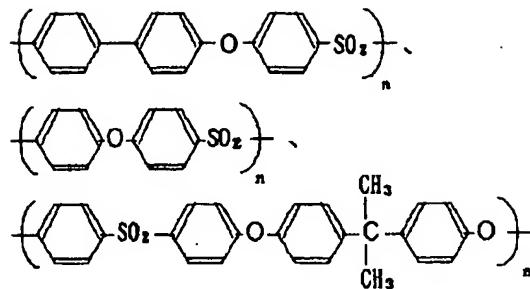
30【0017】上記ポリスルホンは、繰り返し単位中に、
【化5】



〔式中、 Z は酸素原子、硫黄原子または4、4'-ビスフェノールのような芳香族ジオール残基を表わす。〕

の構造を有するものであり、好ましいポリスルホンとしては、

【化6】

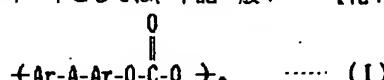


の繰り返し単位を有するものが挙げられる。

【0018】上記ポリカーボネートとしては、下記一般*

*式(I)または(II)で表わされるものが用いられる。

【化7】



〔式中、Arはフェニレン、またはアルキル、アルコキシ、
ハロゲンもしくはニトロによって置換されたフェニレン
基を示し、Aは炭素-炭素結合またはアルキリデン、シ
クロアルキリデン、アルキレン、シクロアルキレン、ア
ゾイミノ、硫黄原子、酸素原子またはスルホキシド基を
示し、そしてnは少なくとも2である。〕

好ましいポリカーボネートは、Arがp-フェニレンで、Aがイソプロピリデンであるものである。上記ポリアセタールは、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンの重合によって得られた重合体である。ホルムアルデヒドから製造されるポリアセタールは
【化8】



により表わされる構造を有している。ポリアセタールは、熱および化学的抵抗を増加させるために、末端基をエステルまたはエーテルに変換したものが代表的である。また、ポリアセタール共重合体も含まれ、これらの共重合体にはホルムアルデヒドと活性水素を提供することができる他の物質の単量体またはプレポリマー、たとえばアルキレングリコール、ポリチオール、ビニルアセテート-アクリル酸共重合体、ブタジエン/アクリロニトリルポリマーまたはその誘導体とのブロック共重合体が含まれる。トリオキサンの重合によって得られるポリアセタールとしては、共重合可能な他の化合物と共重合したものが代表的であり、共重合可能な化合物の代表例としては、アルデヒド、環状エーテル、ビニル化合物、

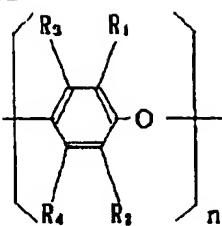
30 ケトン、環状カーボネート、エポキシド、イソシアネートおよびエーテルが挙げられる。これらの化合物にはエチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、エピクロロヒドリン、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシドおよびスチレンオキシドが含まれる。

【0019】上記熱可塑性イソシアネート樹脂としては、例えはトルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン4,4-ジイソシアネート(MDI)および広範囲のポリオール、例えはポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ヒドロキシ末端ポリエステル、ポリオキシエチレン-オキシプロピレングリコールから製造したポリウレタンが好ましい。これらの熱可塑性ポリウレタンは、120°C以上、好ましくは150~200°Cのはっきりした結晶性融点を有するものである。

【0020】上記ポリフェニレンエーテルは、下記一般式:

【化9】

11



12

(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は同一または異なるアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、水素原子などの残基を示し、nは重合度を表わす。)

で示される繰り返し構造単位からなる重合体である。その具体例としては、ポリ(2, 6-ジメチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2, 6-ジエチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2, 6-ジブロムフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチルフェニレン-1, 4-エーテル)、ポリ(2-クロロ-6-メチルフェニレン-1, 4-エーテル)などが挙げられる。これらの重合体は、単独であるいは2種以上組み合せて用いてもよい。

【0021】本発明の組成物の製造に当っては、重合体間の相溶性を向上させるために相溶化剤を用いることにより、耐衝撃性および成形品表面外観を向上させることができる場合がある。相溶化方法としては、混練時に酸無水物基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキサゾリン基、イミド基から選ばれた官能基を有する官能基含有不飽和化合物および必要に応じて過酸化物を存在させる方法、上記官能基を有する他の重合体を用いる方法などがある。上記官能基を有する重合体は、上記官能基を有する不飽和化合物と、これと共に重合可能な他のビニル単量体とのランダム、ブロックまたはグラフト共重合体である。相溶化剤の具体例としては、スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体などの、スチレンと上記官能基含有不飽和化合物と必要に応じてこれらと共に重合可能な他のビニル単量体の1種以上とを共重合した共重合体が挙げられる。また、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体などの、エチレンと上記官能基含有不飽和化合物と必要に応じてこれらと共に重合可能な他のビニル単量体の1種以上とを共重合した共重合体も挙げられる。さらに、これらの共重合体には、これらのエチレン共重合体上に他の重合体をグラフト反応させたものも含まれる。グラフト反応させる他の重合体としては、例えばポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸ア

ルキルエステル共重合体などのラジカル重合可能なビニル単量体を用いて重合された重合体が挙げられる。

【0022】本発明の組成物は、各種押出機、パンパリーミキサー、ニーダー、ロールなどで、好みしくは200°C~350°Cの範囲で各成分を混練することによって得ることができる。混練するに当たっては、各成分を一括混練してもよく、また任意の成分を混練したのち、残りの成分を添加し混練する多段分割混練法をとることもできる。好みしい混練方法は、連続ニーダーと押出機を併用して行なう方法、押出機で行なう方法であり、押出機としては、二軸同方向回転押出機が特に好みしい。

【0023】本発明の組成物を使用する際には、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスピーブ、アスベスト、クレー、マイカ、炭カル、チタン酸カリウムウィスカ、タルク、炭酸カルシウム、アラミド繊維、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂などの公知の充填剤を単独あるいは組み合わせて用いることができる。これらの充填剤のうちガラス繊維および炭素繊維の形状としては、6~60μの繊維径と30μ以上の繊維長を有するものが好みしい。これらの充填剤は、本発明の組成物100重量部に対して5~150重量含有することが好みしい。

【0024】また、本発明の組成物は、公知の他の難燃剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、滑剤などの添加物を添加して用いることができる。さらに要求される性能に応じて他の公知の重合体を適宜ブレンドすることもできる。本発明の組成物は、射出成形、シート押出、真空成形、異形成形、発泡成形などの成形方法によって各種の成形品に成形することができる。上記成形法によって得られた各種の成形品は、その優れた性質を利用して自動車の外装、内装部材または電気・電子関連の各種部品、ハウジングなどに使用することができる。

【0025】

【実施例】以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

50 【0026】(a) 成分の製造

(1) グラフト共重合体 (a-1)

還流冷却器、温度計および攪拌器を備えたセバラブルフラスコに、イニシャル成分としてポリブタジエンゴムラテックスを固形分換算で40部、イオン交換水65部、ロジン酸石けん0.35部、スチレン15部およびアクリロニトリル5部を加え、次にピロリン酸ナトリウム0.2部、硫酸第一鉄7水和物0.01部、およびぶどう糖0.4部をイオン交換水20部に溶解した溶液を加えた。そしてキュメンハイドロバーオキシド0.07部を加えて重合を開始し、1時間重合させたのち、インクレメント成分としてイオン交換水45部、ロジン酸石けん0.7部、スチレン30部、アクリロニトリル10部およびキュメンハイドロバーオキシド0.01部を2時間かけて連続的に添加し、そしてさらに1時間重合させて反応を完結した。得られた共重合体ラテックスに硫酸を加え凝固し、水洗、乾燥してグラフト共重合体(a-1)を得た。

(2) グラフト共重合体 (a-2)

還流冷却器、温度計および攪拌器を備えたセバラブルフラスコに、イニシャル成分としてポリブタジエンゴムラテックスを固形分換算で40部、イオン交換水65部、ロジン酸石けん0.35部、スチレン10部、p-メチルスチレン5部、アクリロニトリル5部およびN-フェニルマレイミド1部を加え、次にピロリン酸ナトリウム0.2部、硫酸第一鉄7水和物0.01部、およびぶどう糖0.4部をイオン交換水20部に溶解した溶液を加えた。そしてキュメンハイドロバーオキシド0.07部を加えて重合を開始し、1時間重合させたのち、インクレメント成分としてイオン交換水45部、ロジン酸石けん0.7部、スチレン15部、p-メチルスチレン5部、アクリロニトリル15部、N-フェニルマレイミド4部およびキュメンハイドロバーオキシド0.01部を2時間かけて連続的に添加し、そしてさらに1時間重合*

* させて反応を完結した。得られた共重合体ラテックスに硫酸を加え凝固し、水洗、乾燥してグラフト共重合体(a-2)を得た。

【0027】(3) 共重合体 (a-3)

還流冷却器、温度計および攪拌器を備えたセバラブルフラスコに、イオン交換水250部、ロジン酸カリウム3.0部、スチレン75部、アクリロニトリル25部およびt-ドデシルメルカバタン0.1部を加え、次にエチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.05部、硫酸第一鉄7水和物0.002部およびナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.1部をイオン交換水8部に溶解した溶液を加えた。そして、ジイソプロピルベンゼンハイドロバーオキサイド0.1部を加えて重合を開始し、約1時間重合させて反応を完結した。得られた共重合体ラテックスに硫酸を加え凝固し、水洗、乾燥して共重合体(a-3)を得た。

(4) 共重合体 (a-4)

還流冷却器、温度計および攪拌器を備えたセバラブルフラスコに、イオン交換水250部、ロジン酸カリウム3.0部、スチレン45部、アクリロニトリル25部、N-フェニルマレイミド30部およびt-ドデシルメルカバタン0.1部を加え、次にエチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.05部、硫酸第一鉄7水和物0.002部およびナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.1部をイオン交換水8部に溶解した溶液を加えた。そして、ジイソプロピルベンゼンハイドロバーオキサイド0.1部を加えて重合を開始し、約1時間重合させて反応を完結した。得られた共重合体ラテックスに硫酸を加え凝固し、水洗、乾燥して共重合体(a-4)を得た。

【0028】

【表1】

重合処方	(a) 成分				
	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5
(イニシャル成分/インクレメント成分)					
ポリブタジエン (%)	40/0	40/0	—	—	—
スチレン (%)	15/30	10/15	75/0	45/0	15/0
アクリロニトリル (%)	5/10	5/15	25/0	25/0	25/0
N-フェニルマレイミド (%)	—	1/4	—	30/0	25/0
p-メチルスチレン (%)	—	5/5	—	—	35/0

【0029】b 成分

(b-1) 鐘紡株式会社製の溶融自硬化型フェノール樹脂
 ベルバールS-890
 (b-2) フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂
 (三井東圧化学社製#1000ws 規格軟化点99~

105°C)

c 成分

(C-1) トリフェニルホスフェート
 (C-2) トリキシレニルホスフェート

【0030】〔実施例1~6; 比較例1, 2〕表2に示した成分および割合で配合し、次いで、ヘンシェル型ミ

キサーによって混合し、さらにペント付押出器により20°Cで溶融混練してペレット化した難燃性樹脂組成物（難燃用ベース樹脂組成物および難燃熱可塑性樹脂組成物）を得た。得られた難燃性樹脂組成物を、シリンドー温度を230°Cにセットした射出成形機にて成形することにより、試験片を作製した。得られた難燃性樹脂組成物の評価結果を表2に示す。なお、得られた組成物についての各物性は、次の方法によって評価した。

(1) 難燃性

* a. O. I. (酸素指数)、試験片: 1/8" × 1/2" × 5"

b. UL-94に準拠した燃焼性テスト
試験片: 1/16" × 1/2" × 5"

(2) アイソット衝撃強度
ASTM D256 1/4", 23°C, ノッチ付 (kg·cm/cm)

[0031]

* [表2]

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
<u>(a)成分の組成成分</u>								
<u>割合(%)</u>								
a-1			37.5	37.5				
a-2	37.5	37.5			37.5	37.5	37.5	37.5
a-3			62.5					
a-4	62.5	62.5		62.5	62.5	62.5	62.5	62.5
a-5								
<u>(a)成分のグラフト率</u> 注)								
<u>難燃性樹脂組成物</u>								
<u>の組成割合(%)</u>								
a成分	60	50	80	80	80	80	100	85
b成分: b-1 : b-2	40		5		5			
c成分: c-1 c-2		50		15	15	15		15
<u>難燃性樹脂組成物</u>								
<u>の評価結果</u>								
難燃性O.I(厚さ1/8インチ) (%)	26	28	38	37	38	36	19	22
UL-94(厚さ1/16インチ)	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	notV	notV
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)	3	3	13	13	12	13	20	18

注) グラフト率 (%) $\frac{y - x}{x} \times 100$

x = (a)成分 1 g 中のゴム成分量

y = (a)成分 1 g 中のメチルエチルケトン不溶分量

【0032】表2に示す結果から明らかなように、実施例1～2の組成物は、本発明の難燃用ベース樹脂組成物

であり、本発明の目的とする組成物が得られている。また、実施例3～6の組成物は、本発明の難燃熱可塑性樹

脂組成物であり、本発明の目的とする組成物が得られている。これに対して比較例1の組成物は、(b)成分を含有していないものであり、実施例1、2の組成物よりも難燃性が劣っている。また、比較例2の組成物は、(b)成分を含有しない難燃熱可塑性樹脂組成物であり、実施例3～6の組成物に比べて難燃性が劣っている。

【0033】

* 【発明の効果】本発明の難燃用ベース樹脂組成物および難燃熱可塑性樹脂組成物は、ハロゲン含有難燃剤を使用することなく優れた難燃性を有しており、成形加工時および燃焼時にダイオキシンなどの有害物質が発生しない。したがって、OA機器などの事務機器や電気機器などの大型成形品や複雑な成形品の成形が可能で、実用上優れた材料であり、工業的価値が極めて大きく、産業上極めて有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 古山 建樹

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.